

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

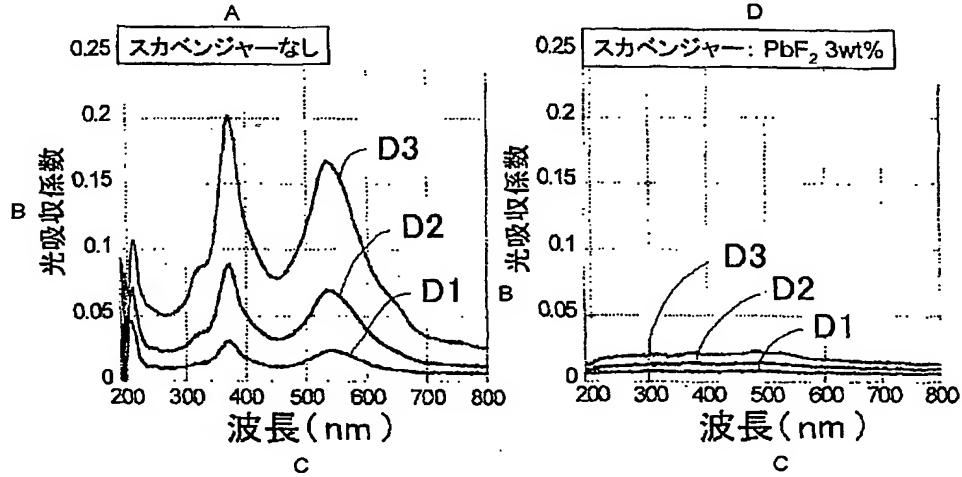
(10) 国際公開番号  
WO 2004/088288 A1

(51) 国際特許分類: G01N 21/27, 17/00  
 (72) 発明者: および  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002754  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 承生  
 (22) 国際出願日: 2004年3月4日 (04.03.2004)  
 (KIKUYAMA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒9818007 宮城県仙台  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 市泉区虹の丘2-6-7 Miyagi (JP). 菊山 裕久  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ: 2003年3月28日 (28.03.2003) JP  
 (70) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒1020074  
 特願2003-091763  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ステラ  
 東京都千代田区九段南4-5-11 富士ビル2F Tokyo (JP).  
 ケミファ株式会社 (STELLA CHEMIFA KABUSHIKI  
 KAISHA) [JP/JP]; 〒5410047 大阪府大阪市中央区淡  
 路町3丁目6番3号 Osaka (JP).  
 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[統葉有]

(54) Title: METHOD FOR ANALYZING IMPURITIES (COLOR CENTERS) OF FLUORIDE AND PROCESS FOR PRODUC-  
ING MATERIAL FOR GROWING SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: フッ化物中の不純物 (色中心) 分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法



A...NO SCAVENGER

B...LIGHT ABSORPTION COEFFICIENT

C...WAVELENGT (nm)

D...SCAVENGER:  $PbF_2$  3wt%

WO 2004/088288 A1

(57) Abstract: A method for analyzing impurities (color centers) in a fluoride capable of analyzing impurities (color centers) in a fluoride extremely easily. In the method for analyzing impurities (color centers) in a fluoride, effect of adding a scavenger can be evaluated before a final crystal is grown. A molten material is irradiated with X-rays and transmissivity is measured before and after the irradiation and then absorption peaks, e.g. color centers, are detected. When melting conditions of the scavenger, and the like, are optimized based on them, a high purity molten material suitable for growing single crystal with least damage by X-rays can be grown.

[統葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

---

(57) 要約: 極めて簡単にフッ化物中の不純物(色中心)を分析することが可能なフッ化物中の不純物(色中心)分析方法を提供すること。スカベンジャーの添加による効果を最終単結晶にする前において評価することが可能となるフッ化物中の不純物(色中心)分析方法を提供すること。得られた溶融原料にX線を照射し、その前後の透過率を測定することにより、形成されたカラーセンター等の吸収ピーク等を検出する。これらをもとにスカベンジャー等の溶融条件を最適化することにより、X線ダメージが少ない単結晶育成に適した高純度溶融原料を育成することができる。

## 明細書

## フッ化物中の不純物（色中心）分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法

## 5 技術分野

本発明はフッ化物中の不純物（色中心）分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法に関する。

## 背景技術

10 半導体素子の高集積化に伴い、リソグラフィー用光源も短波長化され、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）が用いられる。そのリソグラフィー工程における露光装置であるステッパー用の光学材料には、短波長域で透過性の高いフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物単結晶が有用されている。フッ化物単結晶育成の前工程である溶融工程では、粉末原料を溶融してブロック状にすることにより、るっぽ内の占有体積を低減し、大型単結晶育成に必要な原料仕込み量を確保できる。また同時に溶融工程では通常スカベンジャーと呼ばれるフッ素化材を投入し、原料中に残存や生成される水分や酸化物を除去することにより高純度化が図られる。

20 高純度化の確認分析として不純物分析を行い、スカベンジャー成分の残存状況、酸素濃度等が実施されているが、特に肝心な酸素濃度によるスカベンジャー効力の確認、比較が困難であり、この条件の確認は単結晶にしてからの光学物性評価で実施されるため、非常に効率が悪い。

本発明は、極めて簡単にフッ化物中の不純物（色中心）を分析することが可能なフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供することを目的とする。

25 スカベンジャーの添加による効果を最終単結晶にする前において評価することができるフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、フッ化物からなる材料にX線を照射し、該X線の照射の前後における

該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物（色中心）を分析することを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法である。

前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種であることを特徴とする。

5 前記X線照射前にアニールを行うことを特徴とする。アニールを行うことにより捕獲されている電子等を元の準位に戻し、初期状態にする。これにより、不純物（色中心）による影響のみを判断することが可能となる。

前記アニールは300～500°Cで行うこととする。

前記アニールは30分～2時間行うこととする。

10 前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする。

前記照射時間は5分以上であることを特徴とする。

前記X線は、加速電圧20kV以上、電流10mA以上であることを特徴とする。加速電圧20kV以上として発生させたX線を用いることにより、より高精度に耐X線特性を調べる事ができる。

15 前記X線の照射を複数回行うこととする。

前記材料は、単結晶育成工程の前工程である溶融工程で得られた材料であることを特徴とする。

前記不純物は酸化物、水分などによって形成される色中心であることを特徴とする。

20 フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である溶融工程において、溶融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純物（色中心）を上記分析方法で分析し、分析結果に基きスカベンジャーの添加条件を決定することを特徴とする。

前記フッ化物はフッ化バリウム（BaF<sub>2</sub>）であり、前記スカベンジャーはフッ化鉛（PbF<sub>2</sub>）であることを特徴とする。

（作用）

本発明は、単結晶育成工程の前工程である溶融工程で得られたフッ化物原料例えばフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等にX線を照射し、その前後の透過率を測定することにより、得られたダメージ耐性評価を基に最適なス

カベンジャー添加条件を決定することが可能であることを見出した。

フッ化物中に不純物が残存する場合に耐X線特性は劣化する。耐X線特性は、X線照射を行い、X線照射の前後における光透過率の変化を測定することにより判断することができる。

5 光透過率の変化は次式で定める $\mu$  ( $\lambda$ ) により評価すればよい。

$$\mu (\lambda) = 1 / \ln (T_0 (\lambda) / T_{irr} (\lambda))$$

$\mu$  : 光吸收係数

$T_0$  : X線照射前の光透過率

$T_{irr}$  : X線照射後の光透過率

10

使用するX線（波長：0.05～0.25 nm）としては、白色X線でもよいし特性X線でもよい。

耐X線特性を劣化させる不純物（色中心）の種類は、フッ化物材料によっても異なる。スカベンジャーの成分自体が不純物となることもある。

15 どのスカベンジャーが好適かを調べる場合、スカベンジャーを添加し、溶融後得られた試料をサンプリングし、サンプリングした試料にX線を照射し、照射前後の光透過率を測定すればどのスカベンジャーが好適かを知ることができる。

#### 図面の簡単な説明

20 第1図は、フッ化カルシウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第2図は、スカベンジャー（フッ化鉛）添加時のフッ化バリウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

25 第3図は、スカベンジャー（フッ化亜鉛）添加時のフッ化バリウムにおけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第4図は、粉末原料の純度が異なるフッ化物（フッ化バリウム）にスカベンジャー（四フッ化炭素）を添加した場合におけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

第5図は、各種スカベンジャーを添加した場合のフッ化物（フッ化バリウム）に

におけるX線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

その方法は、リソグラフィー用に開発された粉末フッ化物原料、例えばフッ化カ  
5 ルシウムを高純度カーボンるっぽに仕込み、高真空排気装置が設置している雰囲気  
制御が可能な抵抗加熱型溶融炉にて溶融する。まず、原料を仕込んだ後、高真空排  
気を行い、真空度が  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下になるのを確認してから加熱を開始し、  
溶融する。固体スカベンジャーであるフッ化鉛、フッ化亜鉛等を使用するときは、  
終了するまで高真空下で実施する。また気体スカベンジャー  $CF_4$  等を用いる場合  
10 は、例えば溶融する前に  $CF_4$  ガスを注入する。

こうして得られた無色透明な溶融原料を、所定の大きさに切断し、鏡面研磨をする。このサンプルを捕獲されている電子等を元の準位に戻し、初期状態にするため  
400°Cで1時間アニールを実施（昇降温に各2時間）する。

つぎに、可視紫外分光器にて 190～800 nm の初期透過率を測定する。その後、X線を照射条件1にて照射する。照射後すぐに同分光器にて透過率を測定後、  
15 照射条件2にてX線を照射する。また、すぐに透過率を測定した後、照射条件3にてX線を照射し、再び透過率を測定する。

こうして得られた測定結果を下記式に代入し、吸収係数を求め、グラフ化する。

$$\mu(\lambda) = 1 / \ln(T_0(\lambda) / T_{irr}(\lambda))$$

20  $\mu$  : 光吸収係数

$T_0$  : X線照射前の光透過率

$T_{irr}$  : X線照射後の光透過率

表1にX線照射条件例を示す。

(第1表)

	Voltage / kV	Current / mA	Radiation time
D1	25	15	10 min
D2	25	30	30 min
D3	25	40	30 min

高純度フッ化カルシウム粉末原料を、スカベンジャーに  $PbF_2$  を用いた場合と、スカベンジャーを用いない場合の 2 条件にて溶融サンプルを育成した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した。その結果が第 1 図である。これより、明らかにスカベンジャーに  $PbF_2$  を使用した場合、ダメージ耐性の良い結晶が得られることがわかる。スカベンジャーを用いていない場合は、  $CaF_2$  特有の色中心である F センター (375 nm) 、  $F_2$  センター (550 nm) が顕著に観察できる。

(実施例 2)

高純度フッ化バリウム粉末原料を、スカベンジャーに  $PbF_2$  を用いて溶融サンプルを育成した。  $PbF_2$  の添加濃度は、 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 wt% の各条件にて実施した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が第 2 図である。これより、各添加濃度によるダメージ耐性の傾向は見られなかった。

(実施例 3)

高純度フッ化バリウム粉末原料を、スカベンジャーに  $ZnF_2$  を用いて溶融サンプルを育成した。  $ZnF_2$  の添加濃度は、 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 wt% の各条件にて実施した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が第 3 図である。これより各添加濃度による傾向が見られる。残存  $Zn$  濃度を測定したところ表 2 のようになり、残存していることが確認され、これがダメージ耐性に大きく影響していることが確認された。

(実施例 4)

高純度フッ化バリウム粉末原料とやや品質が落ちるもの (B) 粉末原料をスカベンジャーに  $CF_4$  を使用して、溶融サンプルを育成した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が図 4 である。これより高純度フッ化バリウムを使用した場合、 (B) よりダメージ耐性が良い結果となり、不純物による影響が確認できた。

(実施例 5)

実施例 2, 3, 4 より、フッ化バリウムのスカベンジャー条件を検討した結果、図 5 より  $PbF_2$  を使用したときが、最もダメージ耐性が高いことが確認できる。

(第 2 表)

添加濃度	0.5wt% $ZnF_2$	1wt% $ZnF_2$	2wt% $ZnF_2$	3wt% $ZnF_2$	4wt% $ZnF_2$	5wt% $ZnF_2$

Zn	0. 1	0. 4	0. 6	1. 0	1. 2	0. 8
						(p p m)

### 産業上の利用可能性

本発明により、フッ化物溶融原料において、生産性を加味したスカベンジャー添加条件等の溶融条件の敏速な最適化が、不純物分析、溶融プログラム等を有機的に絡めることにより、可能になった。

## 請 求 の 範 囲

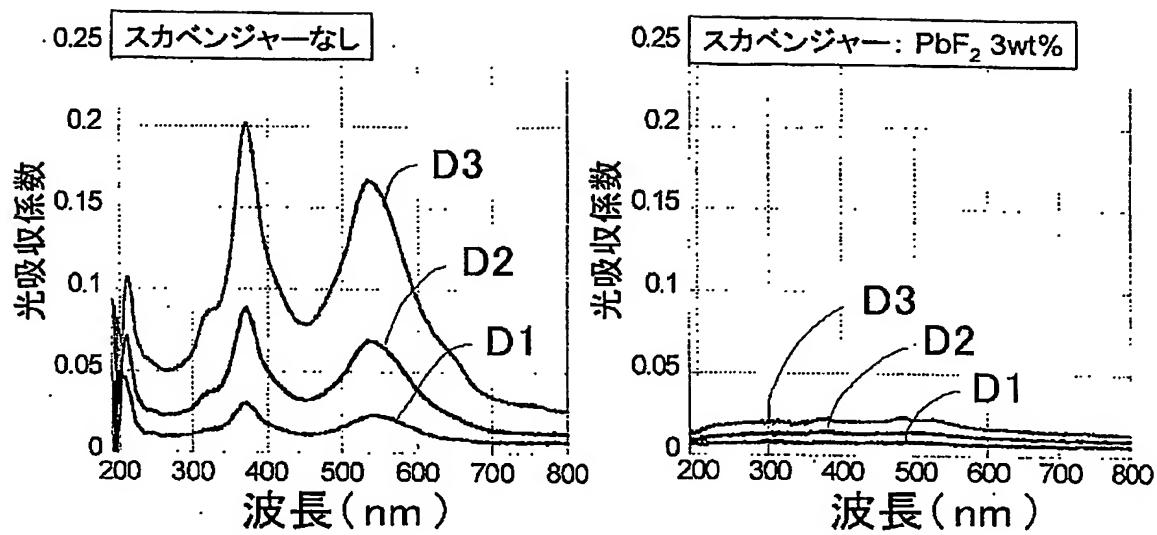
1. フッ化物からなる材料にX線を照射し、該X線の照射の前後における該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物（色中心）を分析することを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
5
2. 前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種であることを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。
3. 前記X線照射前にアニールを行うことを特徴とする請求項1又は2記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
10
4. 前記アニールは300～400℃で行うことを特徴とする請求項3記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。
5. 前記アニールは30分～2時間行うことを特徴とする請求項3又は4記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
15
6. 前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。
7. 前記照射時間は5分以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
20
8. 前記X線は、加速電圧20kV以上、電流10mA以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。
9. 前記X線の照射を複数回行うことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
25
10. 前記材料は、単結晶育成工程の前工程である溶融工程で得られた材料であることを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。
  11. 前記不純物は酸化物、水分などによって形成される色中心であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。  
12. フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である溶融工程において、溶融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純物（色中心）を請求項1乃至11のいずれか1項記載の分析方法で分析し、分析結果に基づきス

カベンジャーの添加条件を決定することを特徴とする単結晶育成用材料の製造方法。

13. 前記フッ化物はフッ化バリウム ( $BaF_2$ ) であり、前記スカベンジャーはフッ化鉛 ( $PbF_2$ ) であることを特徴とする請求項12記載の単結晶育成用材料  
5 の製造方法。

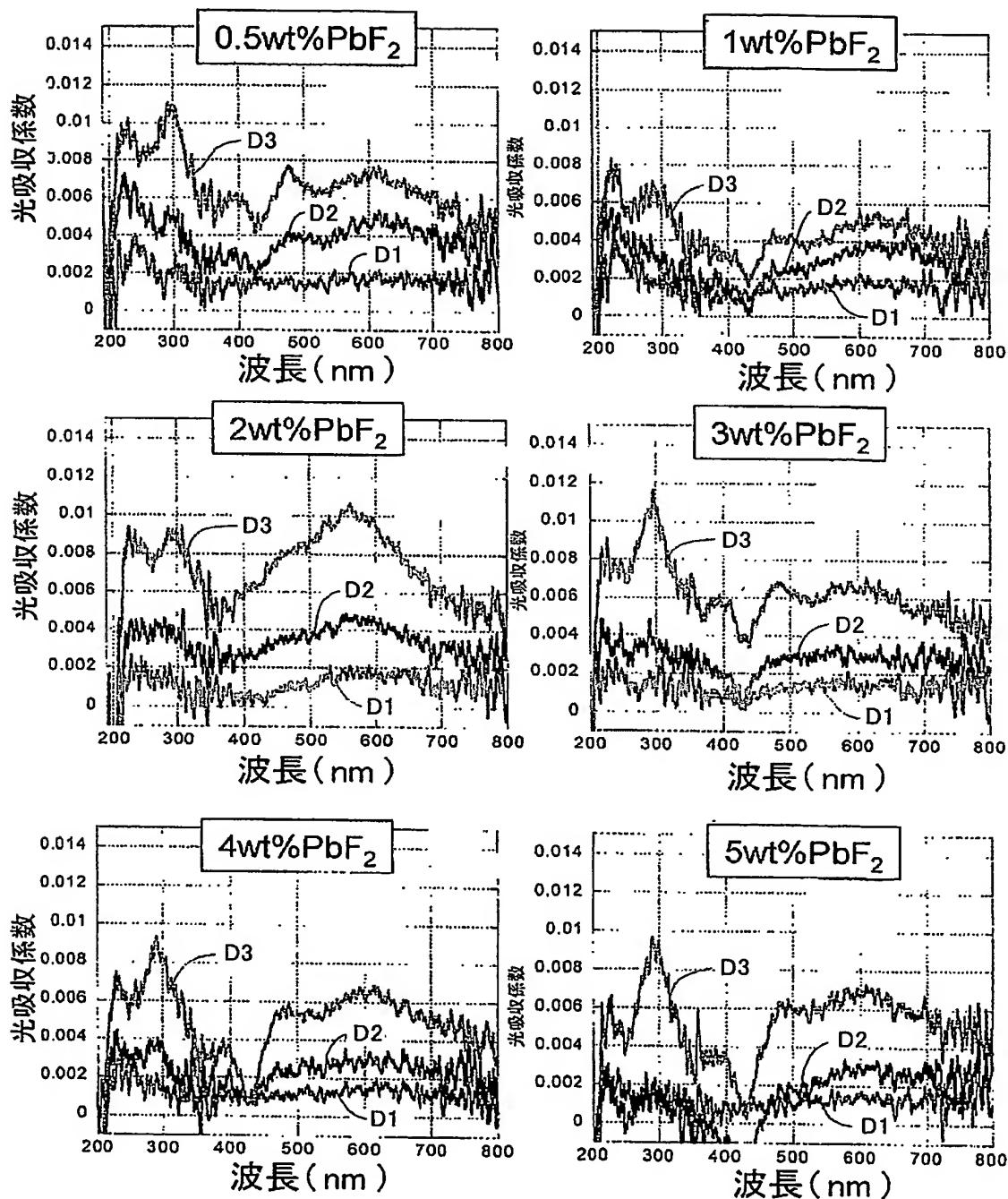
1/4

第1図



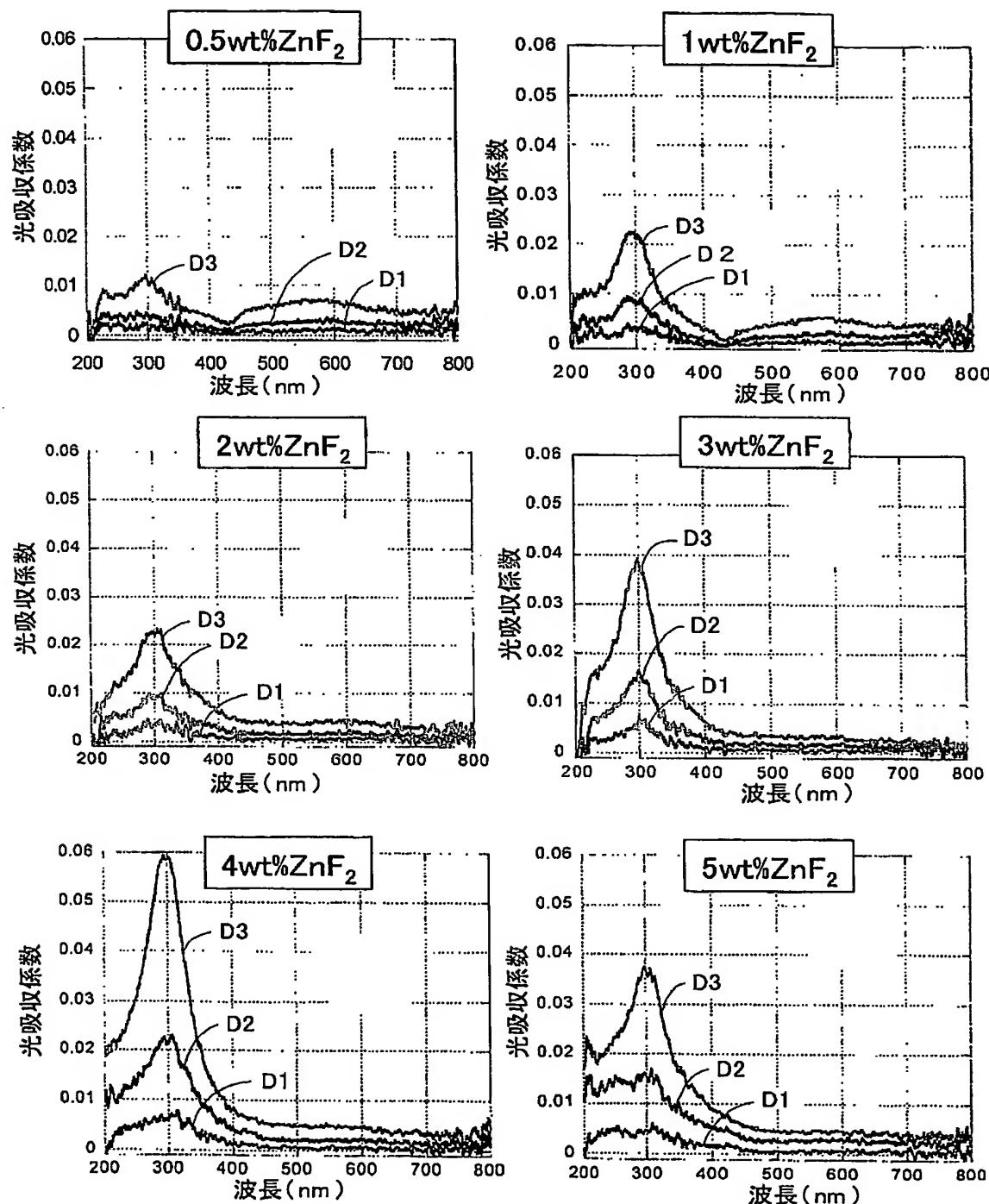
2/4

## 第2図



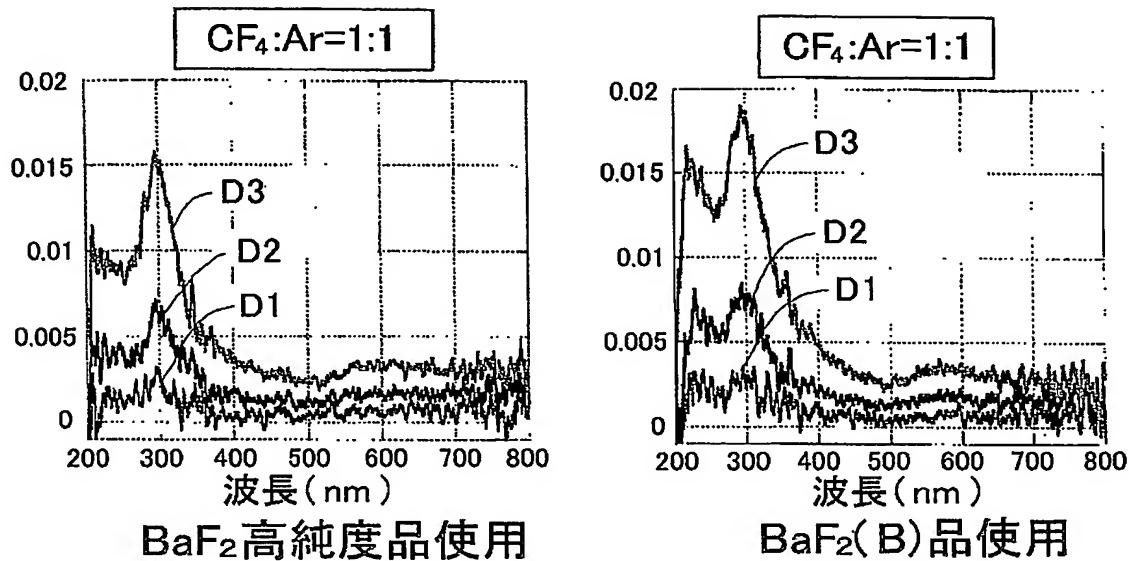
3/4

第3図

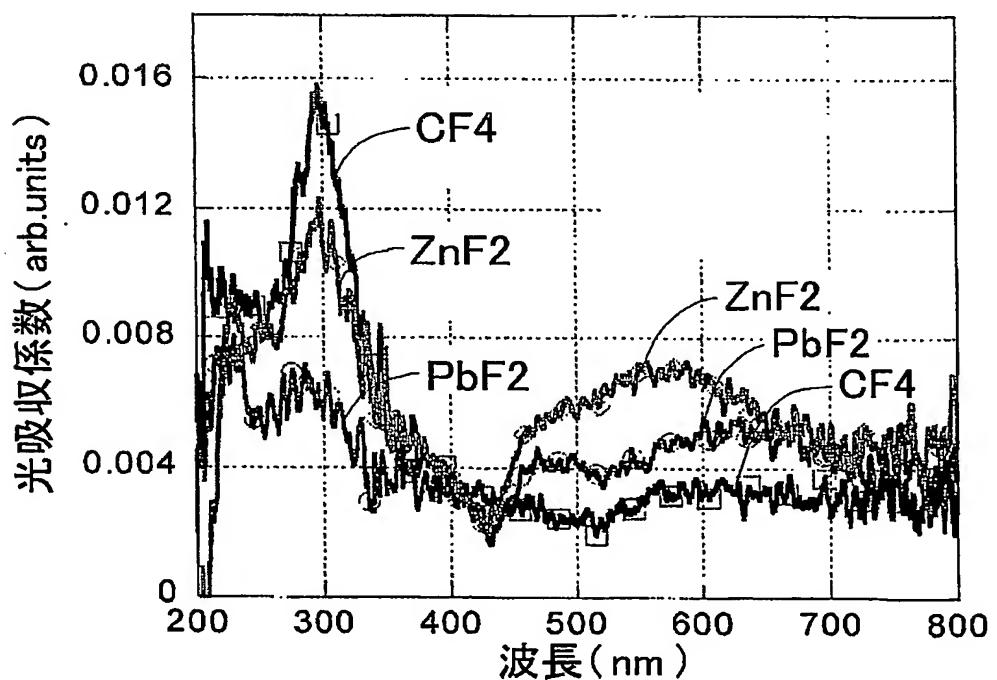


4/4

第4図



第5図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002754

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G01N21/27, G01N17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G01N21/00-21/61, G01N17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, JICST FILE (JOIS), Web of Science

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	H. Sato et al.: "Induced Absorption Phenomena, Thermoluminescence and Colour Centres in KMgF <sub>3</sub> , BaLiF <sub>3</sub> and LiCaAlF <sub>6</sub> Complex Fluorides", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41, Part 1, No. 4A, April 2002, pages 2028 to 2033; see section 2.2, 3.1; Fig. 1	1, 3-9, 11 2, 10 12-13
Y A	Shin'ichiro TOZAWA et al: "Kogaku Zairyo CaF <sub>2</sub> no Kaishitsu", Tohoku University Kinzoku Zairyo Kenkyusho Gijutsu Gijutsu Kenkyu Hokoku, ISSN: 1341-3422, No.19, March 2001, pages 29 to 32; section 2, Par. Nos. [0001] to [0002]; section 3, last Paragraph; Figs. 1, 2, 5	2, 10 12-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2004 (06.04.04)Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002754

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M. Brekhovskikh, et al.,: "Influence of fluoro-oxidizers on scintillation properties of fluoro-hafnate glass doped with Ce <sup>3+</sup> ", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.277, Issue 1, November 2000, pages 68 to 71	1
P,A	H. Sato, et al.,: "Improvement in the quality of LiCaAlF <sub>6</sub> single crystal as window material", Oprical Materials, Vol.24, Issues 1-2 (Proceedings of the Fifth French-Israeli Workshop on Optical Properties of Inorganic Materials: 08 December, 2002 (08.12.02) - 12 December, 2002 (12.12.02), October - November, 2003; pages 123 to 127	1

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G01N21/27, G01N17/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G01N21/00-21/61, G01N17/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L, JICSTファイル (JOIS), Web of Science

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	H. Sato <i>et al.</i> : "Induced Absorption Phenomena, Thermoluminescence and Colour Centres in KMgF <sub>3</sub> , BaLiF <sub>3</sub> and LiCaAlF <sub>6</sub> Complex Fluorides" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41, Part 1, No. 4A, April 2002, pp. 2028-2033 see Section 2.2, 3.1, Figure 1	1, 3-9, 11
Y		2, 10
A		12-13
Y	戸澤慎一郎 他 : "光学材料CaF <sub>2</sub> の改質" 東北大学金属材料研究所技術部技術研究報告, ISSN:1341-3422 No. 19, 2001年3月, pp. 29-32 第2節第1-2段落, 第3節最終段落, 第1, 2, 5図	2, 10 12-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高場 正光

2W 2910

電話番号 03-3581-1101 内線 3290

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	M. Brekhovskikh, <i>et al.</i> : "Influence of fluorooxidizers on scintillation properties of fluorochafnate glass doped with Ce <sup>3+</sup> " Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 277, Issue 1, November 2000, pp. 68-71	1
P, A	H. Sato, <i>et al.</i> : "Improvement in the quality of LiCaAlF <sub>6</sub> single crystal as window material" Optical Materials, Vol. 24, Issues 1-2 (Proceedings of the Fifth French-Israeli Workshop on Optical Properties of Inorganic Materials: 2002.12.08 - 2002.12.12) October-November 2003, pp. 123-127	1